

BEST AVAILABLE COPY

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08J 5/18

C08F210/02 B65B 53/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98119445.1

[43]公开日 1999年7月28日

[11]公开号 CN 1224031A

[22]申请日 98.9.30 [21]申请号 98119445.1

[30]优先权

[32]97.10.1 [33]JP [31]268402/97

[71]申请人 电气化学工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 荒井亨

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 刘立平

权利要求书 4 页 说明书 24 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 薄膜及包装用拉伸薄膜

[57]摘要

本发明提供一种具有优异的机械强度、透明度、伸展性、粘结性、弹性恢复性、耐药剂性能的薄膜、透明薄膜及包装用拉伸薄膜。其特征在于,所述薄膜含有5%(重量)以上的芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物,其中芳香族乙烯基化合物含量为摩尔百分比1~不到99.9%,具有由2个以上的芳香族乙烯基化合物单元组成的头-尾键接链结构。

ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版



权 利 要 求 书

1. 一种薄膜, 所述薄膜含有 5 % (重量) 以上的芳香族乙烯化合物- α -烯烃无规共聚物, 所述共聚物中芳香族乙烯基化合物含量为摩尔百分比 1 - 不到 99.9%, 具有由 2 个以上的芳香族乙烯基化合物单元组成的头-尾键接链结构。

2. 如权利要求 1 所述的薄膜, 其特征在于, 所述薄膜含有 80 % (重量) 以上的芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物。

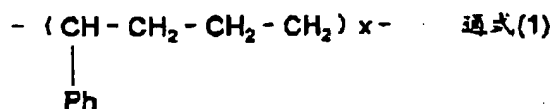
3. 如权利要求 1 所述的薄膜, 其特征在于, 所述芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物为芳香族乙烯基-乙烯无规共聚物。

4. 如权利要求 1 所述的薄膜, 其特征在于, 所述薄膜具有总透光率在 80 % 以上的透明度。

5. 一种包装用拉伸薄膜, 其特征在于, 所述薄膜由权利要求 4 所述的薄膜组成。

6. 如权利要求 1 所述的薄膜, 其特征在于, 所述芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物为如下所述的薄膜:

含于共聚物中的、以下述通式(1)表示的芳香族乙烯基化合物和乙烯的交替结构的苯基的有规立构性, 以全同立构 diad 指数 m 表示为大于 0.75 的芳香族乙烯基化合物-乙烯无规共聚物。



(式中, Ph 表示苯基等的芳香族基, x 表示重复单元数在 2 以上的整数。)

7. 一种薄膜, 所述薄膜含有 5 % (重量) 以上的、具有如下特征的芳香族乙烯基化合物-乙烯无规共聚物, 所述共聚物中芳香族乙烯基化合物含量为摩尔百分比 1 - 不到 99.9%, 具有由 2 个以上的芳香族乙烯基化合物单元组成的头-尾键接链结构;

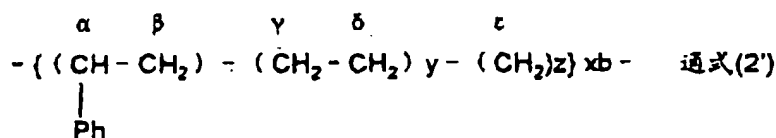
所述共聚物以下式(i)所给出的交替结构指数 λ 小于 70、大于 1;

$$\lambda = A3/A2 \times 100 \quad \text{式(i)}$$

这里, A3 为由 ^{13}C -NMR 测得的、来自于以下述通式(1')表示的、芳香族乙烯基化合物-乙烯交替结构三种峰值 a、b、c 的面积总和; 又, A2 为根据以 TMS 为基准的由 ^{13}C -NMR, 在 0 - 50ppm 的范围内观测得到的主链亚甲基及主链次

05.10.07

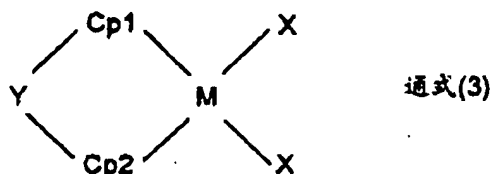
在各个重复单元中可以相同或不同)



(式中, Ph 表示苯基等的芳香族基, xb 表示重复单元数在 2 以上的整数, y 表示 1 以上的整数, 在各个重复单元中可以相同或不同; z 表示 0 或 1, 在各个重复单元中可以相同或不同.)

12. 如权利要求 1 所述的薄膜, 其特征在于, 所述芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物系使用含有非取代或取代的环戊二烯基、非取代或取代的茚基、或非取代或取代的苯并茚基, 且至少含有一个非取代或取代的茚基或非取代或取代的苯并茚基的过渡金属化合物和助催化剂, 聚合芳香族乙烯基化合物和 α -烯烃单体而成。

13. 如权利要求 1 所述的薄膜, 其特征在于, 所述芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物系使用以下述通式(3)表示的过渡金属化合物和以下述通式(4-1)及以下述通式(4-2)表示的助催化剂, 聚合而得到的共聚物;



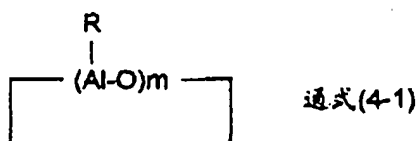
15 这里, Cp1、Cp2 为非取代或取代的环戊二烯基、非取代或取代的茚基、或非取代或取代的苯并茚基; 又, Cp1 和 Cp2 即可以相同, 也可以不同; 但至少其中之一为非取代或取代的茚基、或非取代或取代的苯并茚基;

Y 为含有与 Cp1、Cp2 结合的、另外具有取代基的碳、硅、锆或硼; 取代基可举出氢、卤素、碳原子数 1 - 15 的烷基、碳原子数 6 - 14 的芳基、碳原子数 7 - 40 的烷基芳基等; 所述的取代基即可以相同, 也可以不同, 或具有环状结构;

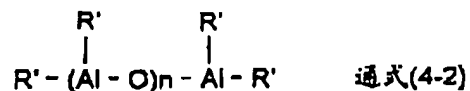
X 有氢、卤素、烷基、芳基、硅烷基、烷氧基或酰胺基;

M 表示 Zr、Hf 或 Ti;

06.10.07



式中，R 表示碳原子数 1 - 5 的烷基、碳原子数 6 - 10 的芳基、或氢，m 表示 2 - 100 的整数。各个 R 即可以相同，也可以不同；



5 式中，R' 表示碳原子数 1 - 5 的烷基、碳原子数 6 - 7 的芳基、或氢，n 表示 2 - 100 的整数。各个 R' 即可以相同，也可以不同。

说明书

薄膜及包装用拉伸薄膜

5 本发明涉及一种组成均一的芳香族乙烯基- α -烯烃无规共聚物, 所述共聚物中芳香族乙烯基化合物含量为摩尔百分比1-不到99.9%, 具有由2个以上的芳香族乙烯基化合物单元组成的头-尾键接链结构, 本发明又涉及一种其芳香族乙烯基化合物和乙烯的交替结构为一定的比例, 且, 含有交替结构的全同立构性较高的芳香族乙烯基化合物-乙烯无规共聚物的薄膜; 本发明再涉及一种包装用拉伸薄膜。

10 更详细地, 本发明理想的薄膜是透明的, 且藉由改变其中芳香族乙烯基化合物的含量, 可以使本发明的薄膜具有从弹性至塑性的任意的物性, 具有拉伸性及收缩性, 其中, 包装用拉伸薄膜因具有优异的自粘性、抗撕裂扩展性、针刺强度、断裂强度、断裂伸长等的机械强度、弹性恢复性、透明度、延伸性、缠结性、耐油性等, 而较适用于包装用拉伸薄膜。

已知现有的薄膜是使用无头-尾键接的苯乙烯链、无来自苯乙烯单元的有规立构性的所谓假(伪)无规苯乙烯-乙烯基共聚物薄膜。

例如, 在第5703187号美国专利公报上记载了使用所谓的CGCT型催化剂而得到的假无规共聚物及使用所述共聚物得到的薄膜。

20 在WO95/32095专利上记载了使用同样的CGCT型催化剂而得到的假无规共聚物的(多层)收缩性薄膜。

然而, 这些假无规共聚物在有关断裂强度等的机械物性及耐溶剂性方面, 并不是十分令人满意的。

25 又, 使用CGCT型催化剂而得到的共聚物, 特别是在其中苯乙烯含量在20%(摩尔)以下, 更好的是在10%(摩尔)以下的共聚物时, 苯乙烯含量的组成分布较大, 其中含有苯乙烯含量为低于平均苯乙烯含量的共聚物成份, 所以, 上述共聚物的缺点是, 用作薄膜的透明性差。

30 苯乙烯含量在50%(摩尔)以上的共聚物, 其玻璃化温度为30℃以上, 其透明度及初始弹性大, 特别可用于塑性薄膜及收缩性薄膜。但由于上述假无规共聚物没有头-尾键接的苯乙烯链, 其苯乙烯含量至多达50%(摩尔), 所以无法得到其苯乙烯含量在其之上的共聚物。

在食品包装领域, 以往主要是使用聚氯乙烯系薄膜, 也使用部分由低密度聚

1007

乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、或线型聚乙烯组成的烯烃系薄膜，用作将新鲜水果、鲜鱼、肉、蔬菜等的食品直接密封包装的无盒包装用拉伸薄膜；或者将上述烯烃系薄膜用作将新鲜水果、鲜鱼、肉、蔬菜等的食品盛载于塑料盘上之后，再密封覆盖用的拉伸薄膜。

- 5 再有，在通常的包装及工业用包装领域，也使用如上所述的同样薄膜，作为须高度拉伸、进行包装的托盘包装用拉伸薄膜等的工业用拉伸薄膜。

然而，近年来，对于由聚氯乙烯组成的薄膜，其中含有的增塑剂的渗出及焚烧时发生的燃烧气体等问题日益受到重视。由此，人们期待出现一种由非氯类材料组成的薄膜，以取代聚氯乙烯类薄膜。

- 10 另外，由低密度聚乙烯或乙烯/醋酸乙烯共聚物组成的单层或复合的拉伸薄膜，其拉伸界限为150%左右，拉伸超过该界限，则薄膜断裂。

- 又，在将由线型低密度聚乙烯组成的薄膜用于包装时，由于包装后的被包装物被施加过度的应力而使托盘或包装物变形；或者，由于包装后的包装材料的强度减弱；或者，薄膜经受不均匀的拉伸，使包装后的商品外观不良，为解决该问题则需降低线型低密度聚乙烯的密度，但这样又使原料粒及薄膜过度发粘，妨碍生产中及包装后对包装物的处理。再有，拉伸薄膜具有固有的自身粘着性，如该粘着性过度大，则也成为薄膜生产时的障碍，使得收率显著低下。
- 15

- 又，降低这些烯烃系薄膜的原料密度，或是混合粘合剂，则由于该薄膜原料含有较多低分子量成份，在用于食品包装用时也有食品卫生上的问题。烯烃系拉伸薄膜因其弹性恢复性差，在用于食品包装时也有这样的问题：所述包装薄膜容易因消费者用手指按压产生不易恢复的凹陷，损伤商品的美观，还有人指出，这样的薄膜衬底性能不够。
- 20

- 本发明的课题在于：提供一种改进了上述以往的苯乙烯-乙烯共聚物薄膜的缺点、透明的新颖芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物薄膜。本发明的课题又在于：提供一种包装用拉伸薄膜，所述拉伸薄膜为一种克服了拉伸薄膜的缺点，具有优异的自粘性、抗撕裂扩展性、针刺强度、断裂强度、断裂伸长等的机械强度、弹性恢复性、透明度、延伸性、缠结性等，而较适用于拉伸包装用的薄膜，例如，一种适用于食品包装用、手工包装用(hand wrapper)、或拉伸包装机用的包装用拉伸薄膜。
- 25

- 30 本发明系一种芳香族乙烯基- α -烯烃无规共聚物，所述共聚物中芳香族乙烯基化合物含量为摩尔百分比1 - 不到99.9%，具有由2个以上的芳香族乙烯基化合物单元组成的头-尾键接链结构。本发明又系一种其芳香族乙烯基化合物和乙烯



的交替结构为一定的比例、又、含有交替结构的全同立构性较高的芳香族乙烯基化合物-乙烯无规共聚物的薄膜，所述薄膜较好的是透明薄膜，且是拉伸(弹性)包装用薄膜。

即，本发明系一种具有如下所述特征的、含有芳香族乙烯基- α -烯烃无规共聚物 5 % (重量)以上、较好的是含有该无规聚合物 50 % (重量)以上、特别好的是含有该无规共聚物 80 % (重量)以上的组合物或单独的共聚物组成的、优选的是透明度大的薄膜。

1) 芳香族乙烯基化合物含量为摩尔百分比 1 - 不到 99.9%;

2) 具有由 2 个以上的芳香族乙烯基化合物单元组成的头-尾链接链结构;

又、所使用的芳香族乙烯基- α -烯烃无规共聚物为具有如下所述特征的透明度大的薄膜:

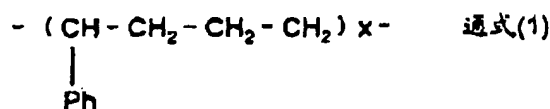
3) 含于共聚物中的、以下述通式(1)表示的其芳香族乙烯基化合物和乙烯的交替结构的、以下式(i)所给出的交替结构指数 λ 小于 70、大于 1 的芳香族乙烯基化合物-乙烯无规共聚物。

又、所使用的芳香族乙烯基- α -烯烃无规共聚物为具有如下所述特征的透明度大的薄膜:

4) 含于共聚物中的、以下述通式(1)表示的其芳香族乙烯基化合物和乙烯的交替结构的苯基的有规立构性，以全同立构指数(isotactic diad index) m 表示为大于 0.75 的芳香族乙烯基化合物-乙烯无规共聚物。

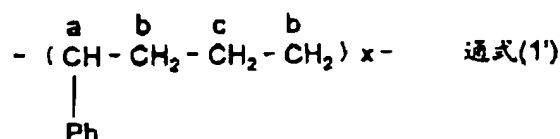
$$\lambda = A3/A2 \times 100 \quad \text{式(i)}$$

这里，A3 为由 ^{13}C -NMR 测得的、来自于以下述通式(1')表示的、芳香族乙烯基化合物-乙烯交替结构三种峰值 a、b、c 的面积总和。又，A2 为根据以 TMS 为基准的 ^{13}C -NMR，在 0 - 50ppm 的范围内观测得到的主链亚甲基及主链次甲基碳的峰值的面积总和。



(式中，Ph 表示苯基等的芳香族基，x 表示重复单元数在 2 以上的整数。)

00.10.07



(式中, Ph 表示苯基等的芳香族基, x 表示重复单元数在 2 以上的整数。)

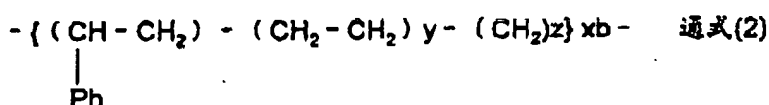
再有, 是使用这些透明薄膜的包装用拉伸薄膜。

又, 本发明系一种包装用拉伸薄膜, 所述薄膜中芳香族乙烯基化合物-乙烯
5 无规共聚物的含量在 5 % (重量) 以上、较好的是在 50 % (重量) 以上、更好的是在
80 % (重量) 以上; 其芳香族化合物含量的摩尔百分比为 1 - 50 %, 以下述通式(2)
所表示的结构为其主要结构; 其以下式(ii)所表示的指数 θ 大于 70。

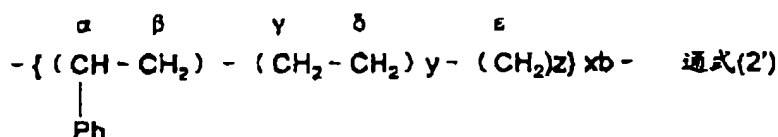
$$\theta = A1/A2 \times 100 \quad \text{式(ii)}$$

这里, A1 为根据以 TMS 为基准的 ^{13}C -NMR 在 0 - 50ppm 的范围内所观测
10 得到的、归属于以下述通式(2')中的 $\alpha \sim \epsilon$ 的次甲基、亚甲基碳的峰值面积总和。

又, A2 为根据以 TMS 为基准的 ^{13}C -NMR 在 0 - 50ppm 的范围内所观测得
到的主链亚甲基及主链次甲基碳的峰值面积总和。



(式中, Ph 表示苯基等芳香族基, x_b 表示重复单元数在 2 以上的整数, y 表示
15 1 以上的整数, 且在各个重复单元中可以相同或不同; z 表示 0 或 1 以上的整数,
在各个重复单元中可以相同或不同。)



(式中, Ph 表示苯基等的芳香族基, x_b 表示重复单元数在 2 以上的整数, y
表示 1 以上的整数, 在各个重复单元中可以相同或不同; z 表示零或 1, 在各
20 个重复单元中可以相同或不同。)

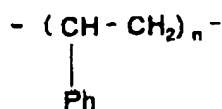
以下, 举苯乙烯-乙烯无规共聚物为代表例, 说明用于本发明中的芳香族乙
烯基化合物- α -烯烃无规共聚物。

所使用的苯乙烯-乙烯无规共聚物具有由如下式所表示的 2 个或 2 个以上的

00.10.07

苯乙烯单元组成的头-尾链接链结构。

以下，使用优选使用的苯乙烯-乙烯无规共聚物为例，就由具有如下式所表示的 2 个或 2 个以上的苯乙烯单元组成的头-尾链接链结构作一说明。



5 这里， n 为 2 以上的任意整数。Ph 表示苯基等芳香族基。2 个以上的苯乙烯单元头-尾链接的链结构在以 TMS 为基准、溶剂中使用重四氯乙烷的 ^{13}C -NMR 的测量中，在 42 - 43ppm、43 - 45ppm 附近处给出峰值。

在同样的测量中，3 个以上的苯乙烯单元头-尾链接的链结构，在 40 - 41ppm、43 - 44ppm 附近处给出峰值。

10 由此，2 个以上的苯乙烯单元头-尾链接的链结构在同样的测量中，在 40 - 45ppm 附近处给出峰值。

另一方面，在以往公知的假无规共聚物中，苯乙烯含量既使在最大的 50 % (摩尔)附近处，也不能发现苯乙烯的头-尾链接的链结构。再有，使用制造假无规共聚物的催化剂，进行苯乙烯的单独聚合，也不能得到聚合物。

15 有时，根据聚合条件等因素，可以得到极少量的无规苯乙烯均聚物。这可以解释为：由于共存的甲基铝氧烷(methyl alumoxane)或混入其中的烷基铝的阳离子聚合、或游离基聚合而形成。

再有，本发明的苯乙烯-乙烯无规共聚物包括：其苯乙烯单元链结构的苯基的有规立构性为全同立构性的共聚物。

20 所谓苯乙烯单元的链结构的有规立构性为全同立构性，是指，全同立构指数 m_s (或称之为 meso diad 分率) 大于 0.5、较好的是大于 0.7、更好的是大于 0.8 的结构。

25 苯乙烯单元链结构的有规立构性根据 ^{13}C -NMR 的观察，由产生自头尾链接的苯乙烯的链结构的亚甲基碳的峰值位置及其峰值面积比、及根据 ^1H -NMR 的观察，由产生自头尾链接的苯乙烯链结构的主链质子的峰值位置及其峰值面积比所决定。

30 本发明的苯乙烯-乙烯无规共聚物为含有以苯乙烯单元的头-尾链接的链结构、以苯乙烯单元链接的链结构以及苯乙烯单元和乙烯单元链接的链结构的共聚物。根据苯乙烯单元的含量不同，或是根据聚合温度等聚合条件的不同，本发明共聚物中的这些结构的所含比例可以不同。所述结构的含有比例、结构的分布并



不受特定的统计计算的结构分布的限制。

如果苯乙烯含量减少，则苯乙烯单元的头-尾链接链结构的含有比例也减少。例如，苯乙烯含量为约 10 - 20 % (摩尔)以下时，则苯乙烯单元的头-尾链接链结构以通常的 ^{13}C -NMR 测量，直接观察来自于其结构的峰值，有时是困难的。然而，使用本发明的过渡金属催化剂成份，或根据本发明的制造方法，可以藉由苯乙烯的单独聚合，制造活性大、具有立规性的均聚物。即，可以在实质上形成苯乙烯单元的头-尾链接链结构，及在共聚物中，根据 ^{13}C -NMR 法，苯乙烯单元的头-尾链接链结构的比例相对应于 20 - 99 % (摩尔)的苯乙烯含量作连续变化。由此可以明白，既使其含量很少，在 20 % (摩尔)以下，或在 10 % (摩尔)以下，苯乙烯单元的头-尾链接链结构也可以存在于共聚物中。

使用在 13 °C 下富集的苯乙烯单体，藉由 ^{13}C -NMR 等分析手段，可以观察到苯乙烯含量在 20 % (摩尔)以下、或在 10 % (摩尔)以下时，共聚物中苯乙烯单元的头-尾链接链结构。

关于乙烯单元的链结构，可以说情况完全相同。

在本发明的苯乙烯-乙烯无规共聚物中，所谓苯乙烯和乙烯的交替共聚结构中苯基的立规性为全同立构结构，这是指：该结构显示了全同立构 diad 指数 m (或称之为 meso diad 分率) 大于 0.75、较好的是大于 0.85、更好的是大于 0.95 的结构。

乙烯和苯乙烯的交替共聚结构的全同立构指数 m 可由下式(iii)，从亚甲基碳峰值的 r 结构的峰值面积 A_r 及峰值面积 A_m 求得，所述峰值面积 A_r 系来自于 25ppm 附近之处的亚甲基碳的峰值的 r 结构，所述峰值面积 A_m 系来自于其 m 结构。

$$m = A_m / (A_r + A_m) \quad (\text{式 iii})$$

峰值的出现位置根据测定条件及溶剂有时会产生一定的移动。又， m 结构指内消旋(meso)diad 结构， r 结构指外消旋 diad 结构。

例如，在将重氯仿作为溶剂，以 TMS 为基准的场合，来自 r 结构的峰值出现于 25.4~25.5ppm 附近处；来自 m 结构的峰值出现于 25.2~25.3ppm 附近。

又，在将重四氯乙烷- d_2 作为溶剂，以四氯乙烷- d_2 的三重线(峰)中心峰值(以 TMS 为基准的移动值 73.89ppm)为基准的场合，来自于 r 结构的峰值出现于 25.3~25.4ppm 附近，来自于 m 结构的峰值出现于 25.1~25.2 附近。

本发明中使用的苯乙烯-乙烯无规共聚物的特征在于，所述无规共聚物具有

00.10.07

高度有规立构性的苯乙烯和乙烯的交替结构的同时，也具有各种长度的乙烯链、各种长度的苯乙烯不同种类的链接，及各种长度的苯乙烯链等的多样结构。另外，根据共聚物中苯乙烯含量的不同，也可在以前述式所得的 λ 值大于1、小于70的范围内，对所述交替结构的比例可作各种变更。

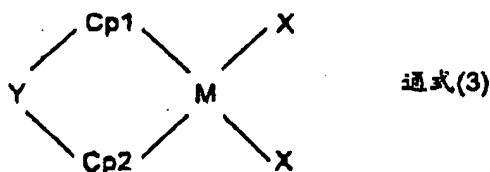
5 上述有规立构性的交替结构为可结晶的结构，所以，根据苯乙烯的含量，或藉由以适当的方法控制结晶度，可以赋予本发明的共聚物以结晶性、非结晶性、及部分结晶性或微晶的晶体结构等聚合物的多样特性。虽然是结晶性聚合物，为了赋予韧性、透明度、或使之成为部分结晶的聚合物，或是为使之成为部分非结晶性的聚合物， λ 值不大于70是重要的。

10 本发明的共聚物比起以往的、不具有有规立构性的苯乙烯-乙烯无规共聚物来，在其各自的苯乙烯含量、各种结晶度方面，提高了初始拉伸弹性率、硬度、断裂强度、伸长、耐溶剂性等性能，显示了作为新的结晶性树脂、热塑性弹性体、透明软质树脂的特征。

15 再有，变更苯乙烯的含量，也可将其玻璃化温度在 $-50^{\circ}\text{C} - 90^{\circ}\text{C}$ 的较大的范围内变化。

本发明中所用的共聚物的特征是：因其在各聚合物部分(fraction)中，其苯乙烯含量及分子量的分布小，具有极为均一的组成，所以可以具有高的透明度。

20 本发明中所使用的苯乙烯-乙烯无规共聚物的制造方法并无特别的限制，较好的是，使用含有非取代或取代的环戊二烯基、非取代或取代的茚基、或非取代或取代的苯并茚基(benzo indenyl)、且至少含有一个非取代或取代的茚基或非取代或取代的苯并茚基的过渡金属化合物和助催化剂，聚合苯乙烯单体和乙烯单体，作为该过渡金属化合物的代表性举例，有以下式通式(3)表示的过渡金属化合物。



25 这里，Cp1、Cp2为非取代或取代的环戊二烯基、非取代或取代的茚基、非取代或取代的茚基、或非取代或取代的苯并茚基。又，Cp1和Cp2即可以相同，也可以不同，但至少其中之一为非取代或取代的茚基、或非取代或取代的苯并茚基。

Y为含有与Cp1、Cp2结合的、另外具有取代基的碳、硅、锆或硼，特别好



的是另外具有取代基的亚甲基。取代基可举出氢、卤、碳原子数 1 - 15 的烷基、碳原子数 6 - 14 的芳基、碳原子数 7 - 40 的烷基芳基等。所述的取代基即可以相同，也可以不同，或具有环状结构。Y 结构的例子有 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CMe}_2-$ 、 $-\text{CPh}_2-$ 、 $-\text{SiH}_2-$ 、 $-\text{SiMe}_2-$ 、 $-\text{SiPh}_2-$ 、环亚戊基、环亚己基等，较好的是 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CMe}_2-$ 、 $-\text{CPh}_2-$ 、

5 环亚戊基，环亚己基等。这里，Me 表示甲基，Ph 表示苯基。

作为 X，有氢、氯或溴等的卤素、甲基或乙基等的烷基，苯基等的芳基，三甲基甲硅烷基等的甲硅烷基，甲氧基，乙氧基或异丙氧基等的烷氧基等。

M 表示 Zr、Hf 或 Ti。

Cp1、Cp2 为非取代或取代的环戊二烯基的例子有：环戊二烯基、2-烷基-
10 1-环戊二烯基、2,4-二烷基-1-环戊二烯基、2,4,5-三烷基-1-1 环戊二烯基、2-三
烷基甲硅烷基-1-环戊二烯基、2-三烷基甲硅烷基-4-烷基-1-环戊二烯基、2-三烷
基甲硅烷基-4,5-二烷基-1-环戊二烯基、2-烷基-4-芳基-1-环戊二烯基、2-烷基-
4,5-二芳基-1-环戊二烯基、2,5-二烷基-4-芳基-1-环戊二烯基、2-烷基-1-环戊二
15 烯基、2,4-二烷基-1-环戊二烯基、2,4,-二烷基-5-芳基-1-环戊二烯基、2-芳基-1-
环戊二烯基、2-芳基-4-烷基-1-环戊二烯基、2-芳基-4,5-二烷基-1-环戊二烯基、
2,3,4,5-四烷基环戊二烯基、2,3,4,5-四芳基环戊二烯基等。

Cp1、Cp2 为非取代或取代的茚基的例子有：1-茚基、2-烷基-1-茚基、4-
芳基-1-茚基、2,4-二烷基-1-茚基、2,4-二芳基-1-茚基、2,4,6-三烷基-1-茚基、
4,5-二芳基-1-茚基、2,5,6-三烷基-1-茚基、2,4,5-三烷基-1-茚基、2-芳基-1-茚
20 基、2,6-二烷基-4-芳基-1-茚基、2-烷基-5-芳基-1-茚基、2-烷基-5,6-二芳基-1-茚
基、2-烷基-4,5-二芳基-1-茚基、2-烷基-4,6-二芳基-1-茚基等。

其中，特别优选的是 1-茚基、4-芳基-1-茚基。

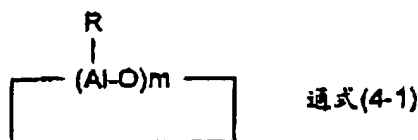
Cp1 或 Cp2 为非取代或取代的苯并茚基的例子有：4,5-苯并-1-茚基、5,6-苯
并-1-茚基、6,7-苯并-1-茚基、4,5-萘并-1-茚基、4,5-茚并-1-茚基、4,5-三亚苯基
25 -1-茚基、3-环戊烷[c]菲基、1-环戊烷[l]菲基、 α -acenaphtho-1-indenyl 等。

在 Cp1 或 Cp2 为取代的苯并茚基的场合，相邻的各取代基可与连接的碳原子
成为一体，形成 5 - 8 元环。

在本发明的芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物的制造中，较好的是使
用有机铝化合物及/或硼化合物，作为与上述过渡金属配位化合物同时使用的助催
30 化剂。

作为助催化剂，较好的是，使用以下述通式(4-1)、(4-2)表示的有机铝化合物。

10:07



式中，R 表示碳原子数 1 - 5 的烷基、碳原子数 6 - 10 的芳基、或氢，m 表示 2 - 100 的整数。各个 R 即可以相同，也可以不同。



5 式中，R' 表示碳原子数 1 - 5 的烷基、碳原子数 6 - 7 的芳基、或氢，n 表示 2 - 100 的整数。各个 R' 即可以相同，也可以不同。

其中，较好的是使用甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、三异丁基铝氧烷等的铝氧烷，特别好的是使用甲基铝氧烷。必要的话，也可以使用这些不同的铝氧烷的混合物。又，也可以将这些不同种类的铝氧烷与烷基铝，例如，三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝及含卤的烷基铝，例如，二甲基铝卤化物等并用。

15 作为助催化剂使用的硼化合物，有 N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸酯、四(五氟苯基)硼酸三苯甲酯、四(五氟苯基)硼酸铯、三(五氟苯基)硼酸酯等。又，也可将这些硼混合物和上述有机铝化合物同时使用。在特别是将硼化合物用作助催化剂的场合，添加三异丁基铝等的烷基铝化合物，对除去聚合物系统内的所含水等、不利于聚合的杂质是有效的。

20 本发明中使用的芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物的制造方法并无特别的限制。可以在有或没有适当的溶剂存在时，将所希望的单体与过渡金属配位化合物及助催化剂混合后，聚合。所用的溶剂有如戊烷、己烷、庚烷、环己烷等的脂肪族烃，如苯、甲苯、二甲苯、氯代苯、氯代甲苯等的芳香族烃，如二氯甲烷、氯仿等的卤化烃等。这些溶剂可以单独或混合使用。

在苯乙烯-乙烯无规共聚物的制造中，聚合温度以 -78℃ - 200℃ 为宜，较好的是为 0℃ - 160℃。如温度低于 -78℃，则对工业生产不利，如超过 200℃，则由于金属配位化合物发生分解，也不宜使用。

25 在苯乙烯-乙烯无规共聚物的制造中，压力以 0.01 个大气压 - 1000 个大气压为宜，较好的是 1 个大气压 - 100 个大气压。特别好的是 1 - 30 个大气压。

在使用有机铝化合物作为助催化剂时，对配位化合物的过渡金属而言，铝原子/配合物金属原子比较好的是在 0.1 - 100,000 的范围，更好的是在 10 - 10,000 的范围。如其比例小于 0.1，则过渡金属的活性不够，如其比例大于 100,000，

0.10.07

则不经济。

在使用硼化合物作为助催化剂时, 硼原子/配合物金属原子之比以 0.01 - 100 的范围为宜, 较好的是在 0.1 - 10 的范围, 特别好的是 1。如其比例小于 0.01, 则过渡金属配合物的活性不够, 如其比例大于 100, 则不经济。

5 金属配合物和助催化剂即可以在聚合槽外混合、配制，也可以聚合时在槽内混合。

以上，是举例苯乙烯为芳香族乙烯基化合物的例子，说明本发明中所用的芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物的，但用于本发明的芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物中的芳香族乙烯基化合物可举出苯乙烯及各种取代的苯乙烯，例如，对甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、邻叔丁基苯乙烯、间叔丁基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对氯苯乙烯、邻氯苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等。又，还可举出如二乙烯基苯等、其一个分子中具有多个乙烯基的化合物等。从工业生产观点来说，较好的是使用对甲基苯乙烯和 α -甲基苯乙烯，特别好的是使用苯乙烯。

15 用于本发明芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物中的 α -烯烃，可举出如乙烯、丙烯等碳原子数2~20的 α -烯烃、丁二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、亚乙基降冰片烯、乙烯基环己烯等的二烯化合物。这些 α -烯烃可使用二种以上的混合物。

20 本发明中所用的芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物的重均分子量在 1000 以上, 考虑到其作为共聚物的物性, 则较好的是在 1 万以上, 特别好的是在 3 万以上, 其分子量分布(M_w/M_n)以在 6 以下为宜, 较好的是在 4 以下, 特别好的是在 3 以下。

25. 本发明中所用的芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物不必是仅由芳香族乙烯基化合物和 α -烯烃组成的共聚物。只要其结构及其立规性在上述范围内, 所述共聚物也可包括其它的结构, 也可由其它的单体共聚而成。可共聚的其它单体, 除了前述的以外, 也可举出如丙烯等碳原子数为 3 - 20 的 α -烯烃、丁二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、亚乙基降冰片烯、乙烯基环己烯等的二烯化合物。又, 上述芳香族乙烯基化合物可以共聚 2 种以上。

30 根据聚合条件不同，芳香族乙烯基化合物有时含有少量以热、游离基或阳离子聚合的无规立构均聚物，其量在 10 % (重量) 以下。这样的均聚物可由溶剂抽提除去，但如无物性上的问题，也可直接使用含有该些均聚物的芳香族乙烯基化合物。

10.10.07

出于改善物性的目的, 也可使用与其它聚合物混合后的混合物, 此外, 也可使用苯乙烯含量不同的本发明共聚物的混合物。

本发明的透明薄膜或包装用拉伸薄膜, 按必要与否, 也可混合使用其它的聚合物、弹性体、橡胶等。同样, 根据需要, 也可添加稳定剂、防老化剂、耐光性
5 能提高剂、紫外线吸收剂、增塑剂、软化剂、润滑剂、加工助剂、着色剂、抗静电剂、防电晕剂、防粘连剂、晶核生长剂等。这些添加剂即可以单独使用, 也可以组合使用。

可在本发明中混合的树脂并无特别的限制, 可以例举出全同(等规)立构聚丙烯、间规(间同立构)聚丙烯、无规(立构)聚丙烯、直链低密度聚乙烯(L-LDPE)、
10 低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯、丙烯和丁烯、己烯、辛烯等 α -烯烃的嵌段、无规共聚物, 如聚甲基戊烯、聚丁烯①、乙烯-丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等的烯烃系树脂, 如离子键聚合物树脂、聚苯乙烯、苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物等的苯乙烯系树脂等。

可在本发明中混合的弹性体、橡胶并无特别的限制, 可以使用苯乙烯-丁二
15 烯嵌段共聚物(SBS)及其氢化物(SEBS), 苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)及其氢化物, 丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物(SIS)及其氢化物(SEPS), 苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(MBS)等。

由于本发明的芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物, 较好的是芳香族乙烯基化合物-乙烯无规共聚物, 因其具有均一的组成, 所以具有优异的透明性。在
20 将该共聚物单独用作主要构成单元时, 可以得到具有优异透明度的薄膜。具体地, 本发明的芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物的构成含量以 80 % (重量) 为宜, 更好的是 95 % (重量) 以上, 特别好的是 98 % (重量) 以上。

又, 在含有本发明的芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物作为组成成份的薄膜的场合, 可以混合其折射率与其相近、且具有优异透明度等特性的树脂、
25 弹性体、橡胶、添加物等。此时, 二者折射率之差较好的是在 0.2 以下, 更好的是在 0.05 以下, 特别好的是在 0.02 以下。此时, 如果相容性参数值之差在一定范围之内, 则可更加提高薄膜透明度。具体地, 所述相容性参数之差在 $5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下为宜, 更好的是在 $3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下, 特别好的是在 $1(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下。

30 混合的树脂、弹性体、橡胶、添加物等的折射率、相容性参数值等, 已记载于 WILEY INTERSCIENCE 公司发行的聚合物手册第 3 版等上而公知。

再有, 树脂、弹性体、橡胶、添加物等以作成其粒径在 $0.5 \mu\text{m}$ 以下的微小



粒子分散为宜，更好的是，其粒径在 $0.2 \mu\text{m}$ 以下、特别好的是，以其粒径在 $0.5 \mu\text{m}$ 以下的微小粒子分散。藉此，也可获得具有优异透明度的薄膜。

特别是由挤出成型法所制得的本发明薄膜通常具有 80 % 以上、较好的是，具有约为 88 % 以上的总的透光率的优异透明度。

5 总的透光率(又称光线总透射率)可由记载于如 JIS K-7361-1, K-7105 等上的方法测得。

作为添加于本发明中的软化剂，可以例举出石油树脂、萜烯树脂、香豆酮-萜树脂、松香系树脂，及其氢化物等。

10 本发明的薄膜或包装用拉伸薄膜，根据需要，可进行电晕放电、臭氧、等离子体等表面处理，以及防电晕剂涂布、润滑剂涂布、印刷等。

本发明的薄膜或包装用拉伸薄膜，根据需要，也可进行如单轴向或双轴向等的拉伸取向。

15 本发明的薄膜或包装用拉伸薄膜，根据需要，也可藉由热、超声波、高频等的方法，进行熔融粘合；藉由溶剂等进行粘结，藉此使薄膜相互之间接合，或使薄膜与其它的热塑性树脂等材料接合。

又，本发明的薄膜或包装用拉伸薄膜在用作食品包装用拉伸薄膜时，可适于用自动包装机、手动包装机进行包装。

在制造本发明的透明薄膜或包装用拉伸薄膜时，可采用吹塑方式、T 模方式等通常的薄膜挤出成型法。

20 本发明的薄膜或包装用拉伸薄膜的厚度并无特别的限制，通常是在 $3 \mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ ，较好的是在 $10 \mu\text{m} \sim 0.5\text{mm}$ 的范围，为更好地适用于食品包装用拉伸薄膜的用途，所述薄膜厚度较好的是在 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ ，更好的是在 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 的范围。

25 出于改善物性的目的，本发明的薄膜或包装用拉伸薄膜也可与其它适当的薄膜，例如，等规或间规聚丙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯(LDPE、或 LLDPE)、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯等的薄膜作成多层薄膜。

再有，由于其中所含有的芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物自身具有一定程度的自粘合性和接合性，所以本发明的薄膜或包装用拉伸薄膜也具有自粘合性。在要求具有更大的自粘合性时，也可将本发明的薄膜与其它具有自粘性的30 薄膜作成多层薄膜。

另外，在欲制造其表里二面分别具有非粘结面及粘结面的包装用拉伸薄膜的场合，也可作成这样的多层薄膜：以占整个膜厚 5 - 30 % 左右的厚度，使用芳

10.07

5 芳香族乙烯基化合物含量更高的芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物, 或者使用其密度在 0.916 以上的线型低密度聚乙烯作为非粘结面; 使用本发明中所使用的芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物作为中间层; 使用本发明中所使用的, 其中添加了 2 - 10 % (重量) 液状聚异丁烯、液状聚丁二烯等的芳香族乙烯基化合物- α -烯烃无规共聚物, 或使用其中添加了 2 - 10 % (重量) 液状聚异丁烯、液状聚丁二烯等的、其密度为 0.916 以下的线型低密度聚乙烯作为粘结面; 或是以对整个膜厚为 5 - 30 % 的厚度, 层压乙烯/醋酸乙烯酯共聚物可制得多层薄膜。另外, 也可适当添加使用合适的增粘剂。

10 本发明薄膜的具体用途并无特别的限制, 可以用于包装用薄膜、包袋、小袋等。特别好的是, 用作食品包装用拉伸薄膜, 随行托盘包装用拉伸薄膜等。

又, 在所述薄膜的厚度为例如 100 μ m 以上时, 可由真空成形、压缩成形、加压成形等的热成形等的方法形成食品、电气制品等的包装用容器。

实施例

15 以下, 以实施例说明本发明, 但本发明并不是限于这些实施例。又, 下述说明中, Ind 表示茚基, Bind 表示苯并茚基, CpPhen 表示环戊基菲基, Me 表示甲基。

各个试验例中所得的聚合物的分析由下述方法进行。

20 ^{13}C -NMR 的测定装置使用日本电子公司制 α -500 型测定装置, 溶剂使用重氯仿或重 1,1,2,2-四氯乙烷, TMS 为基准, 进行测试。

聚合物中苯乙烯含量用 ^1H -NMR 进行确定, 其测定装置使用日本电子公司制 JNMGX-270 或 α -500 型, 溶剂使用重氯仿或重 1,1,2,2-四氯乙烷, TMS 为基准, 比较来自苯基质子的峰值和来自烷基质子峰值的强度。

25 分子量测定使用 GPC(凝胶渗透色谱法), 求得标准聚苯乙烯换算的分子量。溶剂使用 THF 或 1,2,4-三氯苯, 柱使用 TOSOH 公司制 HLC-8020 或 Senshu 科学公司制的 GPC-7100 型。

薄膜及所制得薄膜的物性评价以下述方法进行。

薄膜化

30 用 Laboplast mill (东洋精机公司制) 挤出机(辊筒直径 20mm, L/D = 21), 螺杆为顶端浅沟杜尔美奇型(CR = 2.9), 喂入螺杆长度/压缩长度/计量螺杆长度(全螺纹(full flight) + 双头杜尔美奇螺杆) = 7D/5D/9D, 模为衣架式口模(幅宽

1007

150mm, 模唇开度: 0.2mm), 辊筒温度 = 120 ~ 210 °C, 模口温度 = 150 °C - 210 °C, 螺旋转速 80rpm, 制备薄膜。

又, 实施例 5 - 7 及比较例 1 由加热加压方法(温度 180 °C, 时间 3 分钟, 压力 50kg/cm²), 制成厚为 0.5mm 的薄膜使用。

5

化合物化

实施例 14 的化合物化系将聚丙烯树脂(Grand 聚合物公司 F226D)、P-12、Irganox 245(Chiba · Geigy 公司)分别按 90、10、0.2 重量份的比例混合, 预先以高速混合机混合后, 用 30mm 的双轴挤出机(PCM-30)作熔融混练, 粒化。

10 双轴挤出机的工作条件为: 辊筒温度 160 ~ 200 °C, 模口 180 °C, 螺杆转速为 200rpm。

又, 实施例 13 不作上述的熔融混练的化合物化, 而是将二种聚合物的粒料作干燥混合。

15

拉伸试验

根据 JIS K-6251 标准, 将薄膜切制成 1 号型试片形状, 使用岛津制作所制 AGS-100D 型拉伸试验机, 在 500mm/分钟的拉伸速度下进行抗拉测试。

0.5mm 厚的薄膜冲制成 JIS 2 号小型(1/2)试片形状, 使用 Tensilon RTM-1t 型拉伸试验机, 在 100mm/分及 20mm/分的拉伸速度下进行抗拉测试。

20

弹性恢复

弹性恢复性的测试系在将薄膜沿其幅宽方向作 10 % 的拉伸后, 用顶端曲率半径 12.5mm 的棒压入直径 45mm 的薄膜表面, 求得其 1 分钟内恢复界限的凹陷深度。试验进行 5 次, 其最大值、最小值的范围(最小值 - 最大值)的范围, 及 5

25

次试验的平均值示于表中。

实施例 5 - 7、15、16 及比较例 1 则由下述方法测得抗拉试验中的变形恢复值。

使用 JIS 2 号小型(1/2)试片, 在拉伸试验机上拉伸至 10 % 的变形, 保持 10 分钟, 其后, 尽快释放应力(无回弹), 10 分钟后的变形恢复率用 % 表示。

30

光总透射率 混浊度(haze)

根据 JIS K-7361-1 标准, 用日本电色公司的浊度计 NDH-2000 测得。

10.07

耐溶剂试验

耐溶剂性能试验系将薄膜、片材在室温下浸渍一周后, 根据肉眼观察、手感及重量测量进行评价, 表 5 中的判断基准如下。

- : 无变化 膨润率 10 % 以下
 5 ○: 膨润率 10 - 40 %
 △: 稍有凝胶化、溶解或固化
 ×: 凝胶化、溶解或固化

实验例

10 过渡金属化合物的合成 A

下式的外消旋-二氯化二甲基亚甲基双(4,5-苯并-1-茚基)锆, (别名, 外消旋-二氯化异亚丙基双(4,5-苯并-1-茚基)锆, 外消旋(BInd-C(Me)₂-BInd)ZrCl₂)由以下的合成法制得。

4,5-苯并茚根据 Organometallics, 13, 964(1994)上所述的方法合成。

15 A-1 1,1-异亚丙基-4,5-苯并茚的合成

1,1-异亚丙基-4,5-苯并茚的合成参考 Can. J. Chem., 62, 1751(1984)上所记载的 6,6-二苯基富烯(diphenyl fulvene)的合成方法进行。但是, 作为起始原料, 使用了丙酮取代二苯甲酮, 使用 4,5-苯并茚取代环戊二烯。

A-2 异亚丙基双-4,5-苯并-1-茚的合成

- 20 在 Ar 气氛下, 将 21mmol 的 4,5-苯并茚溶解于 70ml 的 THF 中, 在 0℃下, 加入当量的 BuLi, 搅拌 3 小时。加入溶解了 21mmol 的 1,1-异亚丙基-4,5-苯并茚的 THF, 室温下搅拌过夜。加入水 100ml、二乙醚 150ml, 振荡, 分离有机层。用饱和食盐水洗净后, 用硫酸钠干燥, 减压下馏去溶剂。得到黄色固体用己烷洗净, 干燥, 得到异亚丙基双 4,5-苯并-1-茚 3.6g(收率 46%)。

- 25 ¹H-NMR 光谱测定, 在 7.2 ~ 8.0ppm(m, 12H)、6.65ppm(2H)、3.75ppm(4H)、1.84ppm(6H)位置处具有峰值。

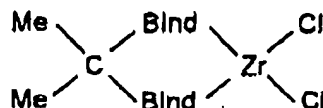
测量以 TMS 为基准, 以 CDCl₃ 为溶剂进行。

A-3 外消旋-二氯化二甲基亚甲基双(4,5-苯并-1-茚)锆的合成

- 30 在 Ar 气氛下, 将 7.6mmol 的异亚丙基双 4,5-苯并-1-茚和 7.2mmol 的锆四二甲酰胺(Zr(NMe₂)₄)与甲苯 50ml 一起装入, 130℃下搅拌 10 小时, 减压下馏去甲苯, 加入二氯甲烷 100ml, 冷却至-78℃。缓慢加入二甲胺盐酸盐 14.4mmol, 再缓慢升温至室温, 搅拌 2 小时。馏去溶剂后, 用戊烷、继以少量 THF 洗净得到的

8.10.07

固体, 得到下式表示的黄橙色外消旋-二氯化二甲基亚甲基双(4,5-苯并-1-茚基)锆
0.84g(收率 21 %).



¹H-NMR 光谱测定, 在 8.01ppm(m, 2H)、7.75ppm(m, 2H)、7.69ppm(d, 2H)、
5 7.48 - 7.58ppm(m, 4H)、7.38ppm(d, 2H)、7.19ppm(d, 2H)、6.26ppm(d, 2H)、
2.42ppm(s, 6H)位置处具有峰值。

测量以 TMS 为基准, 以 CDCl₃ 为溶剂进行。

使用元素分析装置 1108 型(意大利 Faysones 公司制)进行元素分析, 得到
C63.86 %、H3.98 % 的结果, 其理论值为 C65.39 %、H 4.16 %。

10

过渡金属化合物的合成 B

外消旋-二氯化二甲基亚甲基(1-茚基)(4,5-苯并-1-茚基)锆, (别名, 外消旋-
二氯化异亚丙基(1-茚基)(4,5-苯并-1-茚基)锆, 外消旋(Ind-C(Me)₂-BInd)ZrCl₂)由以
下的合成法制得。

15

B-1 异亚丙基(1-茚)(4,5-苯并-1-茚)的合成

在 Ar 气氛下, 将 14mmol 的茚溶解于 50ml 的 THF 中。在 0℃下, 加入当
量的 BuLi, 搅拌 10 小时。加入溶解了 13mmol 的 1,1-异亚丙基-4,5-苯并茚的
THF 10ml, 室温下搅拌过夜。加入水 50ml、二乙醚 100ml, 振荡, 分离有机层。
用饱和食盐水洗净后, 用硫酸钠干燥, 减压下馏去溶剂。用色谱柱提纯, 得到异
20 亚丙基(1-茚)(4,5-苯并-1-茚)2.5g(收率 59 %).

B-2 外消旋-二氯化二甲基亚甲基(1-茚基)(4,5-苯并-1-茚基)锆的合成

在 Ar 气氛下, 将 6.5mmol 的二氯化异亚丙基(1-茚)(4,5-苯并-1-茚)和 6.5mmol
的锆四二甲酰胺(Zr(NMe₂)₄)一起装入甲苯 40ml, 130℃下搅拌 10 小时。减压下
馏去甲苯, 加入二氯甲烷 100ml, 冷却至-78℃。缓慢加入二甲胺盐酸盐 13mmol,
25 再缓慢升温至室温, 搅拌 2 小时。馏去溶剂后, 用戊烷、继以少量二氯甲烷洗净
得到的固体, 得到橙色的外消旋-二氯化二甲基亚甲基(1-茚基)(4,5-苯并-1-茚基)
锆 0.76g(收率 24 %).

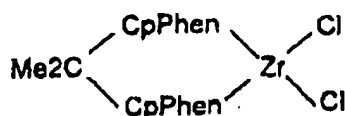
¹H-NMR 光谱测定, 在 7.05 - 8.04ppm(m, 10H, 但 7.17ppm 处的峰值除外)、
7.17ppm(d, H)、6.73ppm(d, H)、6.25ppm(d, H)、6.18ppm(d, 1H)、2.41ppm(m,
30 3H)、2.37ppm(m, 3H)位置处具有峰值。

08.10.07

测量以 TMS 为基准, 以 CDCl_3 为溶剂进行。

过渡金属化合物的合成 C

下式的外消旋-二氯化二甲基亚甲基双(3-环戊基[C]菲基)锆, (别名, 外消旋 $(\text{CpPhen-C Me}_2\text{-CpPhen})\text{ZrCl}_2$) 由以下的合成法制得。



1H 或 3H-环戊基[C]菲基, 根据文献 *Organometallics*, **16**, 3413(1997)上所述的方法合成。

C-1 异亚丙基双(环戊基[c]菲)的合成

在 Ar 气氛下, 将 32mmol 的 1H 或 3H-环戊基[C]菲添加于悬浮了氢氧化钾 3.0g 的 40ml 的二甲氧基乙烷中, 室温下搅拌 30 分钟后, 加入丙酮 15mmol, 60 °C 下搅拌 2 小时。

加入 10 % 的磷酸水溶液中和后, 用二氯甲烷萃取。有机相水洗后, 干燥, 馏去二氯甲烷。从二氯甲烷-二乙醚的溶液中重结晶, 得到白色晶体的异亚丙基双(环戊基[c]菲) 1.5g。

1H-NMR 光谱测定, 在 1.93ppm(6H, s), 4.20ppm(4H, d), 6.89ppm(2H, t), 7.5 - 7.9ppm(14H, m), 8.91ppm(2H, d)位置处具有峰值。

测量以 TMS 为基准, 以 CDCl_3 为溶剂进行。

C-2 外消旋-二氯化二甲基亚甲基双(3-环戊基[C]菲基)锆的合成

在 Ar 气流下, 将 2.0mmol 的异亚丙基双(环戊基[C]菲)和 2.0mmol 的锆四二甲酰胺($\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$)与甲苯 20ml 一起装入, 回流下搅拌 7 小时, 减压下馏去甲苯, 加入二氯甲烷 50ml, 冷却至 -50 °C, 缓慢加入二甲胺盐酸盐 4.0mmol, 再缓慢升温至室温, 搅拌 2 小时, 馏去溶剂后, 用戊烷, 继以少量二氯甲烷洗净得到的固体, 除去内消旋体及配位基, 得到外消旋-二氯化二甲基亚甲基双(3-环戊基[C]菲基)锆的黄橙色晶体 0.36g。

1H-NMR 光谱测定, 在 2.55ppm(6H, s), 6.49ppm(2H, d), 7.55 - 8.02ppm(16H, m), 8.82ppm(2H, d)位置处具有峰值。

测量以 TMS 为基准, 以 CDCl_3 为溶剂进行。

05.10.07

实验例 1 共聚物 P-1 的合成

使用容量为 10L、带有搅拌机及加热冷却夹套的高压釜进行聚合。

装入脱水甲苯 4000ml、脱水苯乙烯 800ml，在高压釜内温度 50℃ 下加热搅拌。将氮气约 100L 鼓入反应系统内，按 A1 基准，随即加入三异丁基铝 (TIBA) 8.4mmol、甲基铝氧烷(TOSOH ACZO 公司制，PMAO) 8.4mmol，随即导入乙烯，在压力为 10kg/cm²G 下稳定后，从设于高压釜上的催化槽中，将溶解了催化剂外消旋[Bind-C(Me)₂-Bind]ZrCl₂ 0.84 μmol、三异丁基铝 0.84mmol 的甲苯溶液 50ml 加入高压釜中，釜内温度设为 50℃，乙烯压力保持于 10kg/cm²G(1.1MPa)，进行 5 小时的聚合。聚合中，反应液温度及乙烯的消耗速度由流量计仪监控，进行聚合，直至聚合反应基本完成。聚合終了后，将所得到的聚合液少量、渐次倒入激烈搅拌的过剩量的甲醇中，析出生成的聚合物，减压下干燥，直至在 60℃ 下见不到重量变化，得到苯乙烯含量为 11.5 % (摩尔) 的共聚物 464g。

结果示于表 1。

15 实验例 2 - 6 共聚物 P-2 - 6 的合成

在表 1 所示条件下进行如同实施例 1 的聚合。

比较实验例 1 共聚物 CP-1 的合成

配合物使用 CGCT(有限几何结构)型 Ti 配合物，(叔丁基酰胺)二甲基(四甲基-η⁵-环戊二烯基)硅烷二氯化钛(Me₄Cp-SiMe₂-NtBuTiCl₂; CGCT 型催化剂)，在表 1 所示的条件下，进行聚合。

20 实验例 7 共聚物 P-7 的合成

使用容量为 150L、带有搅拌机及加热冷却夹套的高压釜进行聚合。

装入脱水环己烷 64L、脱水苯乙烯 8L，在高压釜内温度 40℃ 下加热搅拌。按 A1 基准，加入三异丁基铝(TIBA) 84mmol、甲基 almoxan(TOSOH ACZO 公司制，MMAO-3A) 840mmol，随即导入乙烯，在压力为 9kg/cm²G 下稳定后，从设于高压釜上的催化槽中，将溶解了上述合成例中所制得的催化剂外消旋-二氯化二甲基亚甲基双(4,5-苯并-1-茚基)锆 76 μmol 的甲苯溶液 100ml 加入聚合罐中，由于立即开始发热，冷却夹套内导冷却水，罐内温度最高上升至 75℃，其后，缓慢下降，最终下降至 70℃，乙烯压力保持于 9kg/cm²G(1.1MPa)，进行 4 小时的聚合。

在 1 小时内，将激烈搅拌、含有加热至 85℃ 分散剂的 150L 热水中喂入聚合液。其后，在 97℃ 下搅拌 1 小时之后，将含柱的热水喂入冷水中，回收柱。回

00.10.07

收柱在 50 °C 下吹风干燥。

其结果示于表 2。

干燥的柱在带有加热切粒机的串联式挤出机(Buss 公司制共捏合机 PLK-46)上制成颗粒形状。操作在下述条件下进行。

5 第 1 挤出机: 辊筒温度 80 °C, 螺杆转速 120rpm;

第 2 挤出机: 辊筒温度 120 °C, 模口温度 135 °C, 螺杆转速 22rpm。

实验例 8 - 12 共聚物 P-8 - P-12 的合成

在表 2 所示条件下进行如同实施例 7 的聚合, 进行后处理。

10 在表 1、2 中, 显示了从对各个实验例, 比较实验例中所制得的共聚物进行 ¹H-NMR 测定所求得的苯乙烯含量, 从 GPC 测定得到的分子量, 分子量分布, 从 ¹³C-NMR 的测定求得的苯乙烯-乙烯交替结构的立构规整度, λ 值, θ 值及从 DSC 测得的熔点温度值。

15 作为在本实验例中得到的共聚物的一例, 实验例 5 中制得的共聚物的 ¹³C-NMR 光谱示于图 1、图 2。从上述图中, 可以明确观察到由 2 个苯乙烯单元组成的、产生自头尾链接链结构的峰 (42.3 - 43.2ppm; 次甲基碳, 43.7 - 44.5ppm; 亚甲基碳)。

表 1
聚合条件

	聚合物	催化剂 μmol	MAO mmol	TIBA mmol	St/Tol. ml/ml	Et Mpa	聚合温度 °C	聚合时间 h
实验例 1	P-1	A: 0.84	P: 8.4	8.4	800/4000	1.1	50	5
实验例 2	P-2	A: 2.1	M: 84	8.4	800/4000	1.1	50	4
实验例 3	P-3	A: 8.4	M: 84	8.4	2400/2400	1.1	50	1.5
实验例 4	P-4	B: 8.4	M: 84	8.4	2400/2400	1.1	50	5
实验例 5	P-5	C: 8.4	P: 8.4	8.4	2400/2400	1.1	70	1.0
实验例 6	P-6	C: 21	M: 84	8.4	4000/800	0.1	50	2.5
比较例 1	CP-1	D: 21	M: 84	8.4	1300/3500	1.1	50	2.5

注 1: 全同立构指数

A: 外消旋-二氯化二甲基亚甲基双(4,5-苯并-1-茚基)锆

B: 外消旋-二氯化二甲基亚甲基(4,5-苯并-1-茚基)(1-茚基)锆

C: 外消旋-二氯化二甲基亚甲基双(3-环戊[c]菲基)锆

D: 二氯化(叔丁基酰胺)二甲基(四甲基-η⁵-环戊二烯基)硅烷钛

P: PMAO

M: MMAO

0.10.07

表 1(续)

聚合结果

	聚合物	St 含量 mol%	Mw	Mw/Mn	立构有规度 m 值 注 1	λ 值	θ 值	熔点 ℃
实验例 1	P-1	11.5	18.5	2.2	>0.95	6	99	75
实验例 2	P-2	15.5	12.0	1.5	>0.95	11	98	83
实验例 3	P-3	37.1	33.0	2.3	>0.95	41	90	103
实验例 4	P-4	31.8	30.0	1.8	>0.95	35	96	83
实验例 5	P-5	17.4	9.4	2.1	>0.95	6	99	无
实验例 6	P-6	60.0	28.4	2.4	>0.95	-	-	无
比较例 1	CP-1	13.0	18.7	1.5	0.5	-	-	63

注 1: 合同立构 diad 指数

—: 未测定

表 2

聚合条件

	聚合 物	触媒 μmol	MAO mmol	TIBA mmol	St/CyH. L/L	Et Mpa	聚合温度 ℃	聚合时间 h
实验例 7	P-7	A: 76	M: 840	84	8/64	1.0	40~75	4
实验例 8	P-8	A: 78	M: 840	84	12/60	1.0	40~82	2.3
实验例 9	P-9	A: 76	M: 840	84	5/64	1.0	40~71	2
实验例 10	P-10	B: 79	M: 840	84	5/80	1.0	40~71	3
实验例 11	P-11	A: 83	P: 840	84	18/54	0.5	40~51	4
实验例 12	P-12	A: 78	M: 840	84	12/60	1.0	40~82	2.3

注 1: 全同立构 diad 指数

A: 外消旋-二氯化二甲基亚甲基双(4,5-苯并-1-茚基)锆

B: 外消旋-二氯化二甲基亚甲基双(4,5-苯并-1-茚基)(1-茚基)锆

M: MMAO

CH: 环己基

00.10.07

表 2(续)

聚合结果

	聚合物	St 含量 mol%	Mw	Mw/Mn	立构有规度 m 值 注 1	λ 值	θ 值	熔点 ℃
实验例 7	P-7	21	15.4	3.0	>0.95	-	99	51
实验例 8	P-8	28	15.8	2.5	>0.95	-	98	65
实验例 9	P-9	15	11.8	2.7	>0.95	-	90	65
实验例 10	P-10	9.5	13.0	2.3	>0.95	3	96	79
实验例 11	P-11	39	34.8	2.0	>0.95	48	99	75
实验例 12	P-12	26	16.9	2.5	>0.95	19	98	4

注 1: 合同立构 diad 指数

—: 未测定

实施例 1 - 14, 比较例 1 - 3

将在各个实验例中所得到的共聚物按前述方法薄膜化并进行评价, 其结果示于表 3、4。又, 为比较起见, 表中也对聚氯乙烯系拉伸薄膜(电气化学工业公司制, Denka Wrap Shinsen)、聚乙烯系拉伸薄膜(电气化学工业公司制 Denka Nice Wrap)性能评价一并显示。

又, 实施例 7 制得 EVA/P-10/EVA=1/2/1(厚度比)的 3 层薄膜, 进行评价。EVA(乙烯-醋酸乙烯共聚物)使用日本 Unicar 公司制的 NUC-3753。

耐溶剂试验的结果示于表 5。

09.10.07



表 3

	聚合物	断裂强度 Mpa		伸长 %		拉伸弹性率 Mpa		弹性回复性 mm 4)	厚度 μm	混浊 率 %	总透 光率 %
		纵	横	纵	横	纵	横				
实施例 1	P-1	25	28	380	600	24	30	18-21	20	1.5	90.0
实施例 2	P-2	34	38	400	650	22	25	22-23	18	2.0	91.0
实施例 3	P-3	15	21	450	700	26	31	18-20	25	0.7	92.7
实施例 4	P-4	20	23	420	620	15	16	18-21	25	3.3	91.0
实施例 5	P-5 1)	11		1053		4.2		90	500	36.3	80.1
实施例 6	P-6 1)	44		7		945		90	500	7.3	89.1
实施例 7	EVA/P-10 1)	24		670		26		90	500	37.1	87.8
比较例 1	CP-1 1)	29		623		12		85	500	58.2	79.5
比较例 2	氯乙烯 2)	24	14	160	220	38	34	18-20	13	0.6	92.4
比较例 3	PE 3)	21	30	440	460	55	56	11-12	15	0.5	92.7

注：纵、横分别表示薄膜的挤出方向及其垂直方向。

一：未测定

1) 将热压形成的厚度约 0.5mm 的薄膜切制成哑铃状进行测定

2) Denka Wrap Shinsen

3) Denka Nice Wrap

4) 最小值 - 最大值

表 4

	聚合物	断裂强度 Mpa		伸长 %		拉伸弹性率 Mpa		弹性回复性 mm 1)	厚度 μm	混浊 度 %	总透 光率 %
		纵	横	纵	横	纵	横				
实施例 8	P-7	34	14	177	680	18	14	31	88	4.6	90.2
实施例 9	P-8	29	13	151	686	12	10	34	88	3.5	89.4
实施例 10	P-9	30	13	169	672	27	17	32	72	6.4	88.3
实施例 11	P-10	42	23	250	534	52	38	17	31	4.1	91.6
实施例 12	P-11	37	33	261	464	25	14	18	45	10.9	90.4
实施例 13	P-10/P-11	33	31	213	481	30	27	39	41	46.8	87.8
实施例 14	PP/P-12	44	30	541	752	169	158	41	31	11.6	89.1
实施例 15	P-9	32		653		13		90	500	2.7	90.1
实施例 16	P-10	40		677		18		90	500	4.3	89.8

1) n=5 的平均值

08.10.07

表 5

	聚合物	耐溶剂性试验结果		
		橄榄油	己烷	丙酮
实施例 1	P-1	○	○	○
实施例 2	P-2	○	○	○
实施例 3	P-3	○	○	○
实施例 4	P-4	○	○	○
实施例 5	P-5	○	○	○
实施例 6	P-6	○	○	○
实施例 8	P-7	○	○	○
实施例 9	P-8	○	○	○
实施例 10	P-9	○	○	○
实施例 11	P-10	○	○	○
实施例 12	P-11	○	○	○
比较例 1	CP-1	○	× (凝胶化)	○
比较例 2	氯乙烯 1)	△ (稍硬化)	× (硬化)	× (凝胶化)

1) Denka Wrap Shinsen

本发明的透明薄膜、拉伸薄膜具有充分的断裂强度、拉伸弹性率及透明度，特别是，其中苯乙烯含量在 50 % (摩尔)以下的共聚物除了上述特征以外，还具有优异的伸长、弹性恢复性及耐溶剂性能等特征。

5 另外，本发明的共聚物基本上不含有氯、增塑剂，这是不言自明的。

再有，本发明的拉伸薄膜由于具有自身粘结性能，在实际上的用作拉伸薄膜时，不必层压或混入乙烯-醋酸乙烯共聚物等的粘结层，而且，可以减薄层的厚度。

由此，本发明的薄膜特别可用作食品用的包装材料。

10 又，本发明的苯乙烯含量在 50 % (重量)以上的薄膜具有高强度和透明度，可用作包装用薄膜，特别是用作包装用拉伸薄膜。

15 本发明的透明薄膜适于用作收缩性包装用、拉伸包装用及其它包装用。特别是，本发明的薄膜具有作为包装用拉伸薄膜的优异性能，例如，具有优异的自粘性及耐撕裂扩展性、针刺强度、断裂强度、断裂伸长等的机械强度、具有优异的透明度、延伸性、缠结性、耐纳性、弹性恢复性等，所以特别适用于食品的拉伸包装用。另外，该包装用薄膜也适于用作手动包装用及自动包装用。

20.10.07

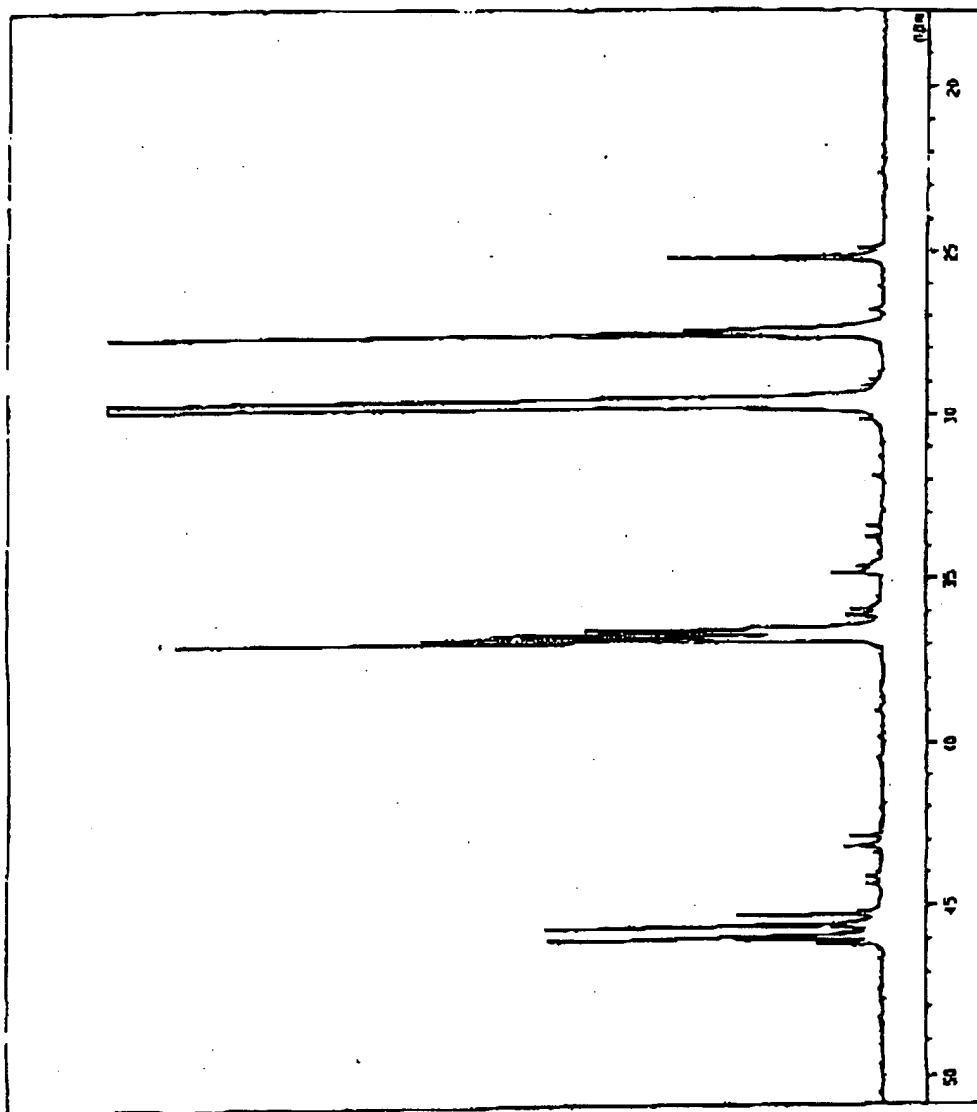
附图的说明

图 1 为在实施例 5 中得到的共聚物的 ^{13}C -NMR 光谱图。

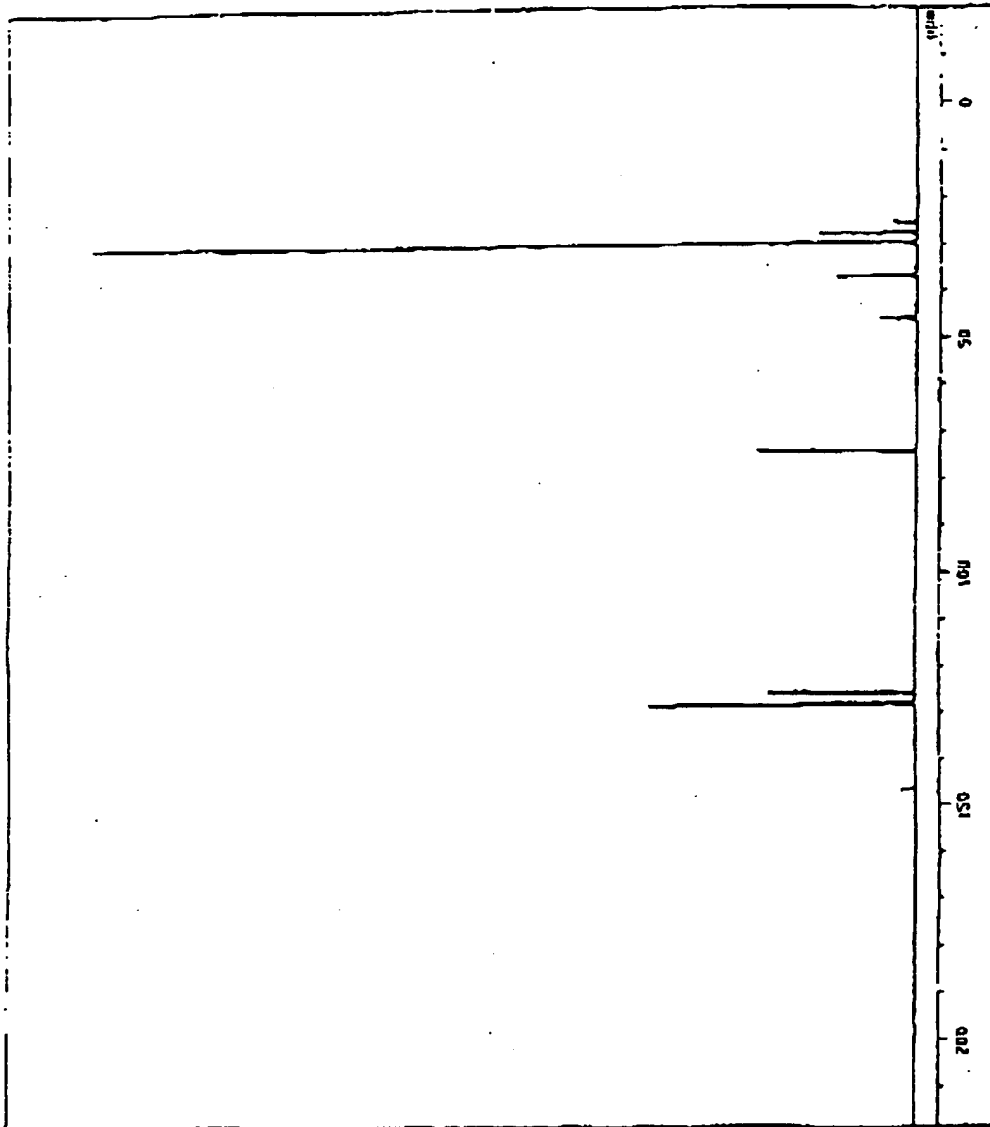
图 2 为在实施例 5 中得到的共聚物的 ^{13}C -NMR 光谱图。

18.10.07

说明书附图

1
图

08.10.07



2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.